

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-025398

(43)Date of publication of application : 01.02.1994

(51)Int.Cl.

C08G 64/06

(21)Application number : 04-179793

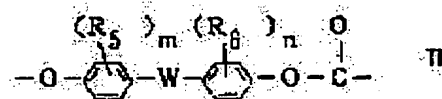
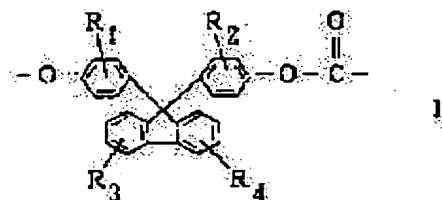
(71)Applicant : TEIJIN CHEM LTD

(22)Date of filing : 07.07.1992

(72)Inventor : TAKEMOTO HIDEMI
TOKUDA TOSHIMASA**(54) POLYCARBONATE RESIN WITH HIGH REFRACTIVE INDEX AND LOW BIREFRINGENCE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide the subject resin excellent in transparency, thus useful for various optical applications such as optical lens and optical disks, with bis(oxophenylene)fluorene unit incorporated therein at a specified rate.

CONSTITUTION: The objective resin is made up of constituent units of respective formulas I and II (R1-R6 are each H, halogen, etc.; W is single bond, alkylidene, etc.; (m) and (n) are each 1-4), where the content of the unit of the formula I is 41-95mol%, and has the following characteristics: (1) photoelastic constant: $50 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{dyne}$; and (2) specific viscosity: 0.19 determined at 20° C for a solution prepared by dissolving 0.7g of the resin in 100ml of methylene chloride. This resin can pref. be obtained by interfacial polycondensation of 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene and bisphenol A with phosgene, or by ester interchange reaction of the components A and B with a diester carbonate (pref., diphenyl carbonate).

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 11.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3187142

[Date of registration] 11.05.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-25398

(43)公開日 平成6年(1994)2月1日

(51)IntCl.⁵
C 0 8 G 64/06

識別記号
NPT

庁内整理番号
9362-4J

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-179793

(22)出願日 平成4年(1992)7月7日

(71)出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都港区西新橋1丁目6番21号

(72)発明者 竹本 英海

東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人化

成株式会社内

(72)発明者 徳田 俊正

東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人化

成株式会社内

(74)代理人 弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 高屈折率低複屈折性ポリカーボネート樹脂

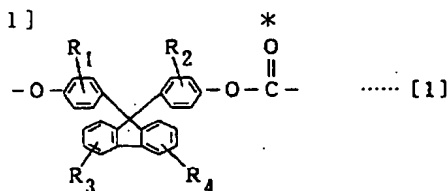
(57)【要約】

【目的】 ポリカーボネート樹脂の透明性を損なわず、高屈折率で且つ低複屈折性のポリカーボネート樹脂を提供する。

【構成】 9,9-ビス(4-オキシフェニレン)フルオレン構造単位を、41~95単位含有し、光弾性定数が $5.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ 以下で且つ比粘度が0.19以上である高屈折率定複屈折性ポリカーボネート樹脂。

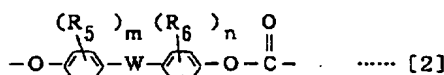
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕



〔式中R₁～R₄は水素原子、ハロゲン原子、フェニル基、炭素数1～3のアルキル基であって、同一又は異なっているいてもよい。〕で表される構成単位及び下記一般式〔2〕

【化2】



〔式中Wは単結合、アルキリデン基、シクロアルキリデン基、フェニル基置換アルキリデン基、スルホン基、スルフィド基又はオキシド基であり、R₅及びR₆は水素原子、ハロゲン原子、フェニル基、炭素数1～3のアルキル基であって、同一又は異なっているいてもよく、m及びnは夫々1～4の整数である。〕で表される構成単位からなり、一般式〔1〕で表される構造単位を41～95モル%含有し、光弾性定数が $50 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$ 以下で且つ0.7gを100mlの塩化メチレンに溶解し20℃で測定した比粘度が0.19以上である高屈折率、低複屈折性ポリカーボネート樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、屈折率及び複屈折の改善されたポリカーボネート樹脂に関する。更に詳しくは、特定量の9,9-ビス(4-オキシフェニレン)フルオレン構造単位を有する高屈折率、低複屈折性で且つ透明性に優れたポリカーボネート樹脂に関する。このような樹脂はその特性を生かしCDビックアップレンズ、フレネルレンズのような光学レンズ、プロジェクションテレビ用スクリーン、位相差フィルムのようなフィルム、ディスク用の素材として極めて有用なものである。

【0002】

【従来の技術】従来、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンにカーボネート前駆体物質を反応させて得られるポリカーボネート樹脂は透明性、耐熱性、機

*【化1】

械的特性、寸法安定性が優れているがゆえにエンジニアリングプラスチックとして多くの分野に広く使用されている。特に透明性に優れることから光学材料としての用途も多い。しかしながら、かかるポリカーボネート樹脂は光学材料としては複屈折が大きいという難点を有している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、ポリカーボネート樹脂の透明性を損なわず高屈折率で且つ低複屈折性のポリカーボネート樹脂を提供することを目的とする。

【0004】本発明者は、この目的を達成せんとして鋭意検討を重ねた結果、9,9-ビス(4-オキシフェニレン)フルオレン構造単位を特定割合導入したポリカーボネート共重合体が上記目的を達成することを見出し、本発明に到達した。

【0005】9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンにカーボネート前駆体を反応させて得られる芳香族ポリカーボネート樹脂は公知であり、このポリマーが高屈折率で耐熱性が良好なことも知られている。しかしながら、このホモポリマーを合成する際、溶剤に不溶のゲル状物が多量に生成し、溶剤可溶成分の収率は高々60～70%で実用性に乏しいものであった。また、このものを溶融成形しようとした場合、溶融粘度が高すぎて成形できないという問題があった。

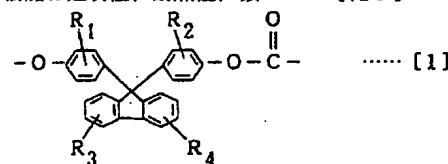
【0006】しかるに、9,9-ビス(4-オキシフェニレン)フルオレン構造単位を特定量共重合した芳香族ポリカーボネート樹脂が、このような欠点を有しないばかりか、高屈折率で低複屈折性を示すことは驚くべきことである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式〔1〕

【0008】

【化3】

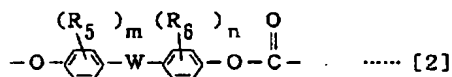


【0009】〔式中R₁～R₄は水素原子、ハロゲン原子、フェニル基、炭素数1～3のアルキル基であって、

同一又は異なっているもよい。]で表される構成単位及び下記一般式[2]

【0010】

【化4】



【0011】[式中Wは単結合、アルキリデン基、シクロアルキリデン基、フェニル基置換アルキリデン基、スルホン基、スルフィド基又はオキシド基であり、R₅及びR₆は水素原子、ハロゲン原子、フェニル基、炭素数1~3のアルキル基であって、同一又は異なっているもよく、m及びnは夫々1~4の整数である。]で表される構成単位からなり、一般式[1]で表される構造単位を41~95モル%含有し、光弾性定数が50×10⁻¹³ cm²/dyne以下で、且つ0.7gを100mlの塩化メチレンに溶解し20℃で測定した比粘度が0.19以上である高屈折率、低複屈折性ポリカーボネート樹脂に係わるものである。

【0012】本発明で対象とするのポリカーボネート樹脂は、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類と一種以上の他の二価フェノール化合物類と末端停止剤及びカーボネート前駆体物質の反応によって製造される。通常ホスゲンを使用する界面重縮合法、又は炭酸ジエステルを使用するエステル交換反応によって製造される。

【0013】9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類としては、例えば9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等があげられ、特に9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンが好ましい。

【0014】他の二価フェノールとしては例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[通称ビスフェノールA]、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキサイド、ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)オキサイド、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド等があげられ、特にビスフェノール

ルAが好ましい。末端停止剤としては例えばp-tert-ブチルフェノールのような一価フェノールが使用される。使用量は使用する二価フェノールに対し、通常0.01~10モル%、好ましくは0.03~8モル%である。

【0015】ホスゲンを使用する界面重縮合反応では、通常酸結合剤の水溶液に9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類と他の二価フェノールを溶解し、有機溶媒の存在下に反応させる。酸結合剤としては例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等が使用され、有機溶媒としては例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が使用される。反応は通常0~40℃、好ましくは20~30℃で10分~10時間程度で終了する。反応の進行に伴い反応系のpHを10以上に保持することが好ましい。また、反応を促進させるために触媒を用いてもよく、触媒としては例えばトリエチルアミン、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラ-n-ブチルホスホニウムブロマイドのような三級アミン、四級アンモニウム化合物、四級ホスホニウム化合物等があげられる。更に、必要に応じハイドロサルファイトのような酸化防止剤を加えることもできる。

【0016】炭酸ジエステルを使用するエステル交換反応では、不活性ガス雰囲気下9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類と他の二価フェノール化合物を炭酸ジエステルと加熱しながら攪拌して生成するアルコール又はフェノールを留出させることで行われる。反応温度は生成するアルコール又はフェノールの沸点等により異なるが、通常120~350℃の範囲である。反応後期には系を減圧にして生成するアルコール又はフェノールの留出を容易にさせて反応を完結させる。炭酸ジエステルとしては例えばジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等があげられる。これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。

【0017】重合速度を速めるために重合触媒を使用することもでき、重合触媒としては水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物類、ホウ素やアルミニウムの水酸化物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第4級アンモニウム塩類、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のアルコキシド類、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の有機酸塩類、亜鉛化合物類、ホウ素化合物類、ケイ素化合物類、ゲルマニウム化合物類、有機スズ化合物、鉛化合物類、アンチモン化合物類、マンガン化合物類、チタン化合物類、ジルコニウム化合物類等の通常エステル化反応、エステル交換反応に使用される触媒を使用することができる。触媒は一種だけを用いても二種以上を組合わせて用いてもよい。これらの触媒の使用量は原料の二価フェノールに対し0.0001~1重量%、好ましくは0.000

5~0.5重量%の範囲で選ばれる。

【0018】ポリカーボネート樹脂の分子量は、濃度0.7g/dlの塩化メチレン溶液にして20℃で測定した比粘度で表して0.19以上、好ましくは0.26~0.45のものである。0.19未満のものでは得られる成形品が脆くなるので適当でない。

【0019】本発明のポリカーボネート樹脂は、前記一般式〔1〕で表される構造単位と一般式〔2〕で表される構造単位の含有率が前者41~95モル%に対し後者59~5モル%である。一般式〔1〕で表される構造単位の含有率が41モル%未満では、複屈折が充分に低くならず、95モル%を越えると複屈折は著しく低減するが、透明性が悪くなる。

【0020】本発明のポリカーボネート樹脂には、必要に応じて例えばトリフェニルフォスファイト、トリス（ノニルフェニル）フォスファイト、ジステアイルベンタエリスリトールジフォスファイト、ジフェニルハイドロジェンフォスファイト、イルガノックス1076〔ステアイル-β-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕等のような安定剤、例えば2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル）ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン等のような耐候剤、着色剤、帯電防止剤、離型剤、滑剤等の添加剤を加えてもよい。また、本発明のポリカーボネート樹脂を成形するには射出成形、押出成形、熱プレス成形等任意の方法が採用されるが、透明性を高くするためには流延法で製膜する方法が最適である。以上のようにして得られる本発明のポリカーボネート樹脂は高屈折率、低複屈折性で且つ優れた透明性を示す。

【0021】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を更に説明する。なお、実施例中の部及び%は特に断らない限り重量部及び重量%である。また比粘度、全光線透過率、屈折率及び光弾性係数は下記の方法で測定した。

【0022】比粘度：ポリマー0.7gを100mlの塩化メチレンに溶解し、20℃で測定した。

全光線透過率：ASTM D-1003に準拠して日本電色（株）製Σ80により測定した。

屈折率：アタゴ（株）製アッペ屈折計により波長598.3nmのD線を用いて25℃で測定した。

光弾性係数（複屈折性）：30mm×10mm×100μmのフィルムを用い、理研計器（株）製光弾性測定装置 PA-150により測定した。

【0023】

【実施例1】9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン21.5部、ビスフェノールA2.47部、

48.5%苛性ソーダ水溶液23.8部及び蒸留水361部を攪拌器付き反応器に仕込み溶解した。これに塩化メチレン162部を加え、混合溶液が20℃になるように冷却し、ホスゲン10.0部を40分で吹込んだ。その後反応液にp-tert-ブチルフェノール0.108部を塩化メチレンに溶解した溶液で加え、48.5%苛性ソーダ水溶液2.98部およびトリエチルアミン0.05部を加えて2時間攪拌を続けて反応を終了した。反応終了後反応液から下層のポリカーボネートの塩化メチレン溶液を分液し、この溶液を塩酸水溶液、蒸留水によって洗浄した後、塩化メチレンを蒸発除去させてポリカーボネートパウダーを得た。得られたパウダーの比粘度は0.850であった。このパウダーを塩化メチレンに溶解させてフィルムを製膜した。このものの全光線透過率は89%、屈折率は1.636、光弾性係数は $24 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$ であった。

【0024】

【実施例2】9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレンを19.0部及びビスフェノールAを4.11部使用する以外は実施例1と同様にしてパウダーを得た。このパウダーの比粘度は0.863であった。このパウダーを実施例1と同様に成形し評価したところ全光線透過率は89%、屈折率は1.631、光弾性係数は $30 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$ であった。

【0025】

【実施例3】9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレンを12.6部及びビスフェノールAを8.23部使用する以外は実施例1と同様にしてパウダーを得た。このパウダーの比粘度は0.755であった。このパウダーを実施例1と同様に成形し評価したところ全光線透過率は90%、屈折率は1.616、光弾性係数は $48 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$ であった。

【0026】

【比較例1】9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレンを2.53部及びビスフェノールAを14.8部使用する以外は実施例1と同様にしてパウダーを得た。このパウダーの比粘度は1.024であった。このパウダーを実施例1と同様に成形し評価したところ全光線透過率は90%、屈折率は1.592、光弾性係数は $74 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$ であった。

【0027】

【比較例2】比粘度が0.451のビスフェノールAポリカーボネートパウダー〔帝人化成（株）製バンライト L-1250〕を実施例1と同様に成形し評価したところ全光線透過率は90%、屈折率は1.589、光弾性係数は $83 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$ であった。

【0028】

【発明の効果】本発明のポリカーボネート樹脂は高屈折率、低複屈折で且つ透明性にも優れるので光学レンズ、フィルム、ディスク等の高屈折率、低複屈折性、透明性

(5)

特開平6-25398

7

8

を要求される各種光学用途に極めて有用である。